

# **Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)**

International application number: PCT/EP04/053695

International filing date: 23 December 2004 (23.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: BE  
Number: 2003/0682  
Filing date: 24 December 2003 (24.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 01 February 2005 (01.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

# ROYAUME DE BELGIQUE

## MINISTÈRE DES AFFAIRES ECONOMIQUES ADMINISTRATION DE LA POLITIQUE COMMERCIALE



Il est certifié que les annexes à la présente sont la copie fidèle de documents accompagnant une demande de brevet d'invention tels que déposée en Belgique suivant les mentions figurant au procès-verbal de dépôt ci-joint.

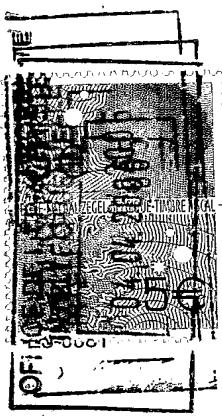
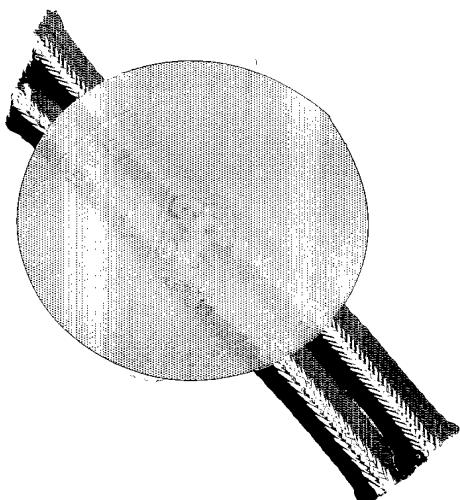
Bruxelles, le -4. -1 - 2005

Pour le Conseiller de l'Office  
de la Propriété industrielle

Le fonctionnaire délégué,

A handwritten signature in black ink, appearing to read "PETIT M." followed by a surname.

PETIT M.  
Conseiller adjoint



SERVICE PUBLIC FEDERAL  
ECONOMIE, P.M.E.,  
CLASSES MOYENNES & ENERGIE

PROCES-VERBAL DE DEPOT D'UNE  
DEMANDE BREVET D'INVENTION

Administration de la Régulation  
et de l'Organisation des marchés

N° 2003/0682

Office de la Propriété Intellectuelle

Aujourd'hui, le 24/12/2003 à Bruxelles, 14 heures 05 minutes

en dehors des heures d'ouverture de bureau de dépôt, l'OFFICE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE a reçu un envoi postal contenant une demande en vue d'obtenir un brevet d'invention relatif à PROCEDE DE PREPARATION DE PHOSPHATES DE BASES FORTES.

introduite par CLAEYS Pierre

agissant pour : ECOPHOS  
rue Laid Burniat, 3  
B-1348 LOUVAIN-LA-NEUVE

- En tant que  mandataire agréé  
 avocat  
 établissement effectif du demandeur  
 le demandeur

La demande, telle que déposée, contient les documents nécessaires pour obtenir une date de dépôt conformément à l'article 16, § 1er de la loi du 28 mars 1984.

Le fonctionnaire délégué,

S. DRISQUE

Bruxelles, le 24/12/2003

**"Procédé de préparation de phosphates de bases fortes"**

La présente invention est relative à la préparation de phosphates de bases fortes.

5 On connaît d'une manière générale la préparation de phosphates de bases fortes par réaction d'acide phosphorique avec celles-ci. Par bases fortes, on entend dans la présente invention, une base capable d'augmenter le pH dans un milieu de dihydrogénophosphate de calcium (MCP) en solution aqueuse, par  
10 exemple de l'oxyde, de l'hydroxyde ou des sels solubles dans l'eau de sodium, de potassium ou d'ammonium.

La présente invention a pour but de fabriquer des phosphates de bases fortes de qualité supérieure et de partir pour cela, non de l'acide phosphorique, mais de produits phosphatés à peu de valeur ajoutée qui se trouvent sur le marché à un coût abordable, en traitant ces produits phosphatés d'une manière simple, efficace et peu coûteuse.

Parmi les produits phosphatés à faible valeur ajoutée on peut citer notamment le mineraï de phosphate et les produits résultant d'une simple attaque de ce mineraï par un acide brut, comme la pulpe alors obtenue ou le produit de séchage de celle-ci qui est utilisé en particulier comme engrais. Tous ces produits contiennent généralement encore les impuretés présentes non seulement dans le mineraï, mais aussi dans l'acide d'attaque brut, ce qui explique leur usage limité à celui d'engrais. Etant donné le traitement simple auquel les matières premières ont été soumises pour les obtenir, ces produits sont aussi d'un coût relativement faible.

Pour résoudre le problème posé ci-dessus, on a prévu suivant l'invention un procédé de préparation de phosphates de bases fortes, comprenant

- une formation d'une pulpe constituée d'une phase aqueuse 5 contenant du phosphate de calcium soluble dans l'eau sous forme d'ions calcium et d'ions phosphate, et d'une phase solide contenant des impuretés,
- une séparation entre ladite phase liquide et ladite phase solide,
- dans la phase liquide issue de ladite séparation, un déplacement des 10 ions calcium par des ions d'une base forte,
- une formation d'une solution aqueuse de phosphate(s) pur(s) de ladite base forte,
- une précipitation d'un phosphate de calcium pur insoluble dans l'eau,
- et un isolement du phosphate de calcium précipité à partir de la 15 solution aqueuse de phosphate de base forte.

Pour obtenir une telle pulpe, on peut procéder à une attaque du mineraï de phosphate par de l'acide phosphorique. On connaît par exemple un tel procédé d'attaque phosphorique pour produire des engrains à base de phosphate. On laisse le produit de 20 l'attaque mûrir, et puis simplement sécher. Après granulation éventuelle il est utilisé sous forme d'un phosphate de calcium non épuré, c'est-à-dire non débarrassé des impuretés du mineraï et de l'acide phosphorique brut utilisé pour l'attaque. Cet engrais, qui est principalement constitué de triple super-phosphate de calcium (TSP), s'appelle aussi engrais simple.

La pulpe obtenue dans cette attaque phosphorique peut avantageusement être utilisée directement dans le procédé suivant l'invention. On peut aussi utiliser du TSP séché, éventuellement granulé, et le dissoudre dans de l'eau pour obtenir une pulpe adéquate.

On connaît des procédés de production d'acide phosphorique pur par attaque du mineraï à l'acide phosphorique (voir par exemple FR-A-2343696, US-A-3.323.864, FR-A-1082404, et EP-A-

0087323). Ces procédés font intervenir, après cette attaque et une éventuelle séparation solide/liquide, une précipitation d'un sel de calcium par l'intermédiaire d'un acide, de façon à obtenir de l'acide phosphorique de bonne qualité. Dans certains de ces procédés, le sel de calcium 5 précipité contient encore les impuretés d'origine du minéral, dans d'autres on fait usage d'acide chlorhydrique, fluorhydrique ou fluosilicique, qui sont des acides coûteux, dont la manipulation est dangereuse.

On connaît encore un procédé de production d'acide 10 phosphorique par attaque de minéral à l'acide phosphorique (v. WO-A-02/12120). Dans ce procédé la solution de phosphate de calcium issue de la séparation solide/liquide de la pulpe résultant de l'attaque phosphorique est soumise à un traitement à l'acide chlorhydrique de manière à isoler, d'une part, une solution aqueuse de chlorure de 15 calcium et, d'autre part, de l'acide phosphorique pur.

Dans l'étape de formation du procédé suivant l'invention, la pulpe présente avantageusement un pH de 1,2 à 3,2, de préférence de 2 à 3, en particulier de 2,5, et le rapport molaire Ca/P est maintenu avantageusement à une valeur de l'ordre de 0,4 à 0,5, de préférence de 20 0,45. A ce pH élevé, et de préférence à température et pression ambiantes, les impuretés formées en particulier de Fe, Si, U, Cd, As, F, etc. ne sont que peu dissoutes, tandis que l'ion  $\text{Ca}^{++}$ , dont la teneur est relativement importante dans la pulpe (jusqu'à 16 % en poids), se présente en solution. Le phosphate de calcium formé se trouve en effet 25 sous une forme soluble dans l'eau, en particulier de dihydrogénophosphate de calcium (MCP).

L'étape de séparation solide/liquide peut s'effectuer par tout moyen approprié connu, par exemple par filtration, décantation ou encore comme décrit dans la WO-A-02/12120. Le déplacement précité 30 peut ainsi être effectué dans une phase liquide très propre, dépourvue de manière maximale d'impuretés.

Pendant l'étape de déplacement par une base forte, on observe évidemment une montée rapide du pH. Il résulte de cette introduction d'une base forte dans la solution de dihydrogénophosphate de calcium (MCP), d'une part, un déplacement des ions  $\text{Ca}^{++}$  par des ions de la base forte utilisée et formation ainsi du phosphate de la base forte qui est très pur et soluble dans l'eau, et, d'autre part, une précipitation simultanée de monohydrogénophosphate de calcium (DCP) pur.

La quantité de base forte ajoutée pour le déplacement est déterminée par le produit que l'on souhaite obtenir. Par exemple on peut avantageusement prévoir d'ajouter dans la phase liquide issue de ladite séparation  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et/ou  $\text{NaOH}$  de façon à obtenir un rapport molaire  $\text{Na}/\text{P}$  qui soit approximativement de l'ordre de 1 à 3, de préférence de 1,67 pour l'obtention de STPP. On obtient ainsi, dans ce cas, dans la solution aqueuse isolée, après la précipitation du DCP, un rapport molaire entre monohydrogénophosphate et dihydrogénophosphate de sodium de l'ordre de 2/1.

L'isolement des deux phases formées se fait d'une manière quelconque, connue en soi, par exemple par décantation, filtration, ou un processus analogue.

Les solutions aqueuses de bases fortes peuvent alors être traitées de manière connue pour former des poudres, comprimés, ou solutions concentrées de monophosphates, diphosphates ou polyphosphates de sodium, de potassium ou encore d'ammonium, et en particulier du tripolyphosphate de sodium (STPP). Ces phosphates sont de qualité technique et peuvent être utilisés entre autres dans le domaine des détergents, du traitement des surfaces métalliques et de la formulation d'engrais liquide, par exemple.

Le DCP pur obtenu est un produit que l'on peut valoriser par exemple dans l'alimentation animale.

D'autres modes de réalisation avantageux du procédé suivant l'invention sont indiqués dans les revendications annexées.

L'invention va à présent être décrite de manière plus détaillée à l'aide d'exemples de réalisation non limitatifs.

5

### Exemple 1

On peut prévoir un mode de réalisation de l'invention dans une installation telle qu'illustrée sur la figure unique annexée.

Un mineraï de phosphate (100 g) est alimenté en 1 dans un réacteur 2 dans lequel, en 3, on introduit de l'eau (190 g) et, en 4, un liquide d'attaque contenant des ions phosphates, tels que du H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> brut (190 g) (appelé aussi WPPA).

Le mineraï de phosphate est de préférence broyé et il présente avantageusement une teneur en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de l'ordre de 28-30 % en poids, tandis que l'acide phosphorique brut présente une teneur en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de l'ordre de 30-40 % en poids.

Les conditions de digestion sont établies de manière à éviter toute précipitation de phosphate de calcium.

La digestion s'effectue avantageusement à la température et à la pression ambiantes. On peut évidemment prévoir une température plus élevée, allant jusqu'à 80°C par exemple.

Un conduit 5 permet d'évacuer du gaz CO<sub>2</sub> (5 g) par le sommet du réacteur.

Après digestion dans le premier réacteur 2, la pulpe formée est transférée par le conduit 6 dans un dispositif de décantation-filtration 7 dans lequel a lieu une séparation entre une phase liquide (380 g) évacuée par le conduit 8 et une phase solide qui est, dans le dispositif de lavage 9, soumise à un lavage par de l'eau (190 g) introduite en 10.

Dans le dispositif de décantation-filtration 7 le pH est en particulier de 2-3. A ce pH élevé, la plupart des métaux formant les impuretés précipitent à l'exception du calcium qui reste en solution aqueuse sous la forme de dihydrogénophosphate de calcium (MCP).

- 6 -

L'eau de lavage (190 g) du gâteau de filtration est évacuée du dispositif de lavage 9 par le conduit 11 et elle peut éventuellement être recyclée dans l'eau alimentée en 3 dans le réacteur 2. Les impuretés (100 g) sont évacuées en 12 sous la forme d'un concentré solide.

5 La solution de MCP (380 g) est transférée par le conduit 8 à un dispositif de précipitation 13, dans lequel on introduit, en 14, une base forte (47 g), par exemple du carbonate de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

10 L'augmentation brusque du pH, à une valeur de 4,5 à 7, de préférence de 5 à 6,5, avantagusement de 6, a pour effet une précipitation de monohydrogénophosphate de calcium insoluble dans l'eau, un dégagement de  $\text{CO}_2$  (19 g) en 15, et un déplacement des ions  $\text{Ca}^{++}$  par des ions  $\text{Na}^+$  dans la solution aqueuse. La suspension obtenue est dirigée par le conduit 16 à un dispositif de filtration 17. Un gâteau de filtration formé de DCP (150 g) est évacué en 18 et le filtrat obtenu en 19. 15 (258 g) contient en solution des phosphates de Na purs par exemple dans un rapport molaire  $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$  de 2/1. Cette solution présente un rapport molaire Na/P de 5/3 ( $\text{Na}/\text{P} = 1,67$ ).

20 Au lieu d'utiliser une pulpe résultant d'une attaque phosphorique de mineraux de phosphate, on peut aussi prévoir de diluer un engrais simple (TSP) dans de l'eau. A cet effet on introduit cet engrais en 20 dans une cuve 21 dans laquelle de l'eau est admise en 22. Les conditions sont respectées pour que le TSP se dissolve tandis que les impuretés qu'il contient habituellement restent sous forme de particules solides en suspension. Cette suspension peut alors être alimentée au 25 dispositif de décantation-filtration 7 et subir le même traitement que celui décrit ci-dessus.

## REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation de phosphates de bases fortes, comprenant
  - une formation d'une pulpe constituée d'une phase aqueuse contenant du phosphate de calcium soluble dans l'eau sous forme d'ions calcium et d'ions phosphate, et d'une phase solide contenant des impuretés,
  - une séparation entre ladite phase liquide et ladite phase solide,
  - dans la phase liquide issue de ladite séparation, un déplacement des ions calcium par des ions d'une base forte,
  - une formation d'une solution aqueuse de phosphate(s) pur(s) de ladite base forte ,
  - une précipitation d'un phosphate de calcium pur insoluble dans l'eau,
  - et un isolement du phosphate de calcium précipité à partir de la solution aqueuse de phosphate de base forte.
2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que ladite étape de formation comprend une addition d'eau à du triple super-phosphate de calcium (TPS).
3. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que ladite étape de formation comprend une attaque de minéral de phosphate par de l'acide phosphorique dilué dans de l'eau.
4. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la pulpe de l'étape de formation présente un pH de 1,2 à 3,2, de préférence de 2 à 3, avantageusement de 2,5.
5. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que, dans ladite pulpe, le rapport molaire Ca/P est de l'ordre de 0,4 à 0,6, de préférence de 0,45.
6. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il a lieu à température et à pression ambiantes.

7. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que lesdits ions de base forte sont des ions sodium, potassium et/ou ammonium.

8. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le phosphate soluble dans l'eau est sous la forme de dihydrogénophosphate de calcium (MCP) et en ce que le phosphate de calcium insoluble dans l'eau est sous la forme de monohydrogénophosphate de calcium (DCP).

9. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que, lors du déplacement dans la phase liquide issue de ladite séparation, celle-ci présente un pH de 4,5 à 7, de préférence de 5 à 6,5, avantageusement de 6.

10. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que, pour obtenir ledit déplacement, on ajoute dans la phase liquide issue de ladite séparation  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et/ou  $\text{NaOH}$  en une quantité telle que le rapport molaire Na/P est de l'ordre de 1 à 3, de préférence de l'ordre de 1,67.

11. Procédé suivant la revendication 10, caractérisé en ce que la solution aqueuse de base forte présente un rapport molaire entre monohydrogénophosphate de sodium et dihydrogénophosphate de sodium de l'ordre de 2/1.

- 9 -

